

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-058573

(43)Date of publication of application : 27.02.1990

(51)Int.Cl.

C09B 11/00

C09B 11/14

G03C 1/675

G03F 7/004

(21)Application number : 63-208165

(71)Applicant : HODOGAYA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1988

(72)Inventor : SENSUI HIDEYUKI
OGURA KAZUOKI

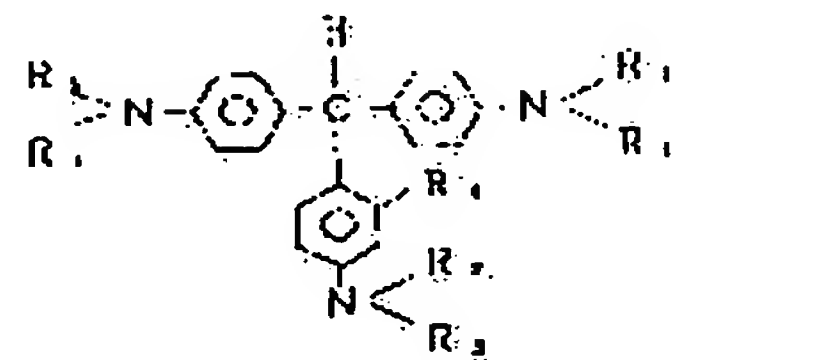
(54) LEUCOTRIARYLMETHANE COMPOUND

(57)Abstract:

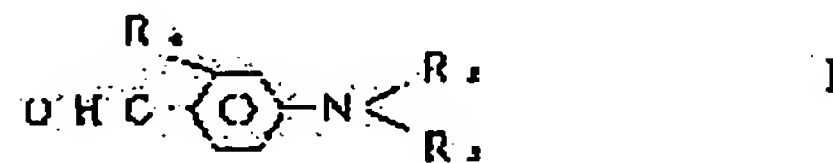
NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (R1 is methyl or ethyl and when R1 is methyl, R2 and R3 are 4-8C alkyl or alkoxyalkyl and when R1 is ethyl, R2 and R3 are methyl, 3-8C alkyl or alkoxyalkyl; R4 is H or methyl).

EXAMPLE: Bis(4-dimethylaminophenyl)-4-N,N-dibutylaminophenylmethane.

USE: Useful as a pigment precursor used for printing-out composition utilized in photoresist, photosensitive litho printing, etc.



PREPARATION: A benzaldehyde derivative expressed by formula II is reacted with dimethylaniline or diethylaniline in the presence of sulfuric acid and urea in isopropyl alcohol at 60-100° C for several hr. Then the reaction mixture is added to water and neutralized with sodium hydroxide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-58573

⑤ Int. Cl.⁹

C 09 B 11/00

11/14

G 03 C 1/675

G 03 F 7/004

識別記号

G

庁内整理番号

8217-4H

8910-2H

7267-2H

5 0 7

④ 公開 平成2年(1990)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑥ 発明の名称 ロイコトリアリールメタン化合物

⑪ 特 願 昭63-208165

⑫ 出 願 昭63(1988)8月24日

⑬ 発 明 者 泉 水 秀 行 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所内⑭ 発 明 者 小 椋 一 興 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所内⑮ 出 願 人 保土谷化学工業株式会 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号
社

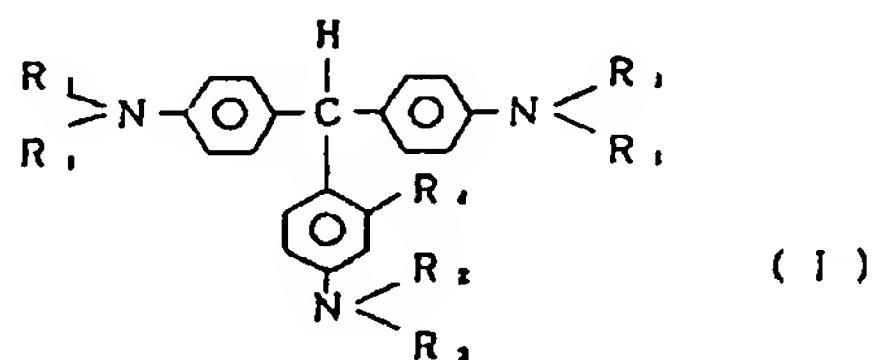
明 細 書

1. 発明の名称

ロイコトリアリールメタン化合物

2. 特許請求の範囲

一般式(1)



(式中、R₁ はメチル基又はエチル基を表し、R₂ がメチル基のとき R₃、R₄ は炭素数4~8のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、R₁ がエチル基のとき R₃、R₄ はメチル基又は炭素数3~8のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、R₅ は水素原子又はメチル基を表す。)

で表されるロイコトリアリールメタン化合物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はフォトレジスト、感光性平板印刷版等で利用されている焼き出し性組成物に用いられる色素前駆体として有用なロイコトリアリールメタン化合物に関するものである。

(従来技術及び問題点)

露光により変色し露光部と未露光部を可視的に区別可能にする焼き出し性組成物はフォトレジスト、感光性平板印刷版等において、露光パターンの検査、重ね焼きの防止、フォトマスクの位置確認等に有用である。

この焼き出し性組成物として有効なものは

(1)有機ポリハロゲン化合物と各種ロイコ染料

(2)光酸化剤と各種ロイコ染料

等の組合せである。

このうちロイコ染料としては一般的にロイコトリアリールメタン化合物が用いられ、ロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン等が代表的な化合物である。しかし、これらの化合物はアルキル基としてメチル基しか有していないため焼き出し性組成物中に用いられるポリマー

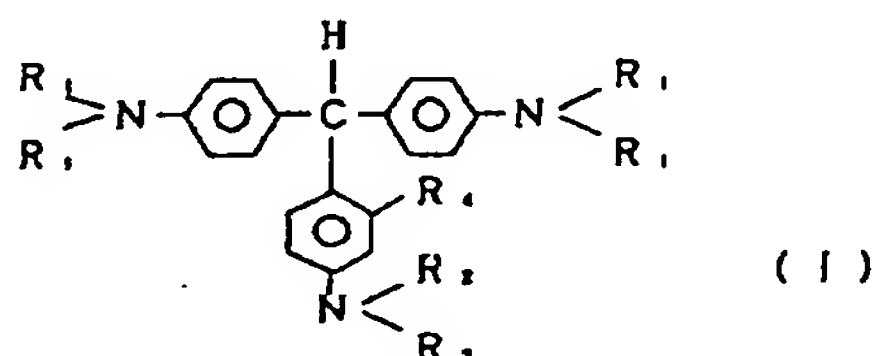
バインダーとの相容性に問題があり、コントラストが不十分、高密度化に対応できない等の問題を有している。

(問題を解決する為の手段)

本発明者らはこのような問題を解決すべく鋭意研究を行った結果、上記の問題点を解決しうる新規なロイコトリアリールメタン化合物を見出した。

すなわち本発明は

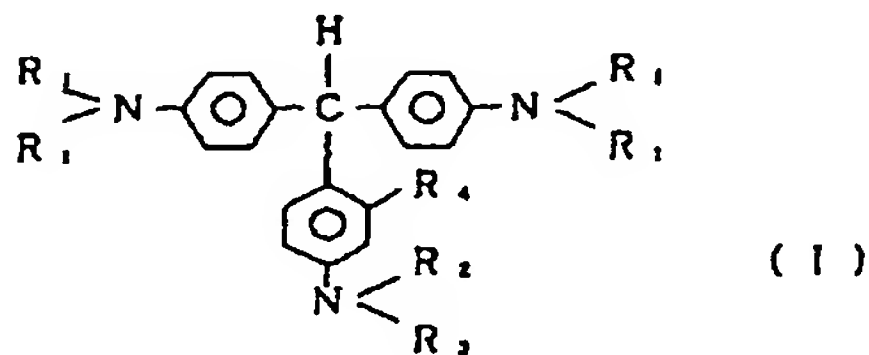
一般式(Ⅰ)で表される新規なロイコトリアリールメタン化合物である。



(式中、 R_1 はメチル基又はエチル基を表し、 R_2 がメチル基のとき R_3 、 R_4 は炭素数4～8のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、 R_5 がエチル基のとき R_3 、 R_4 はメチル基又は炭素

いることができる。

次に本発明の一般式(Ⅰ)で表されるロイコトリアリールメタン化合物の代表例を表記する。



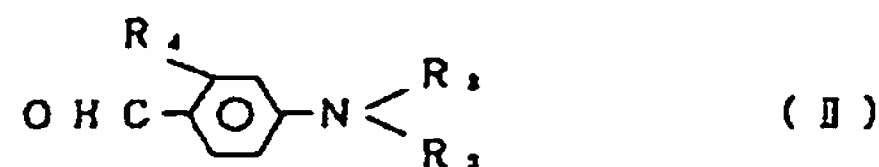
化合物No	R_1	R_2	R_3	R_4
1	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	H
2	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	H
3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	H
4	CH_3	C_2H_5	$C_2H_5OC_2H_5$	CH_3
5	CH_3	C_2H_5	$C_2H_5OC_2H_5$	H
6	C_2H_5	CH_3	CH_3	H
7	C_2H_5	C_2H_5	$C_2H_5OC_2H_5$	CH_3
8	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	H
9	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_5	H

このようにして得られた本発明のロイコトリア

敵3～8のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、 R_5 は水素原子又はメチル基を表す。)

本発明の一般式(Ⅰ)で表される新規なロイコトリアリールメタン化合物は次の方法で製造される。

一般式(Ⅱ)で表されるベンズアルデヒド誘導体と



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は前記定義と同じである。)

ジメチルアニリンまたはジエチルアニリンと⁵硫酸、尿素の存在下、イソプロピルアルコール中で60～100℃で数時間反応させる。反応後混合物を水中に加え、水酸化ナトリウムで中和し粗製物を得る。エタノールより再結晶すると白色のロイコトリアリールメタン化合物が得られる。

本発明に用いられる縮合剤としては硫酸の他に、塩酸、リン酸、塩化亜鉛、オキシ塩化リン等を用

リールメタン化合物をカラーフォーマーとして含有する焼き出し性組成物は発色性、コントラストともに優れたものであった。

次に本発明を実施例により説明する。

実施例1

ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4-N,N-ジブチルアミノフェニルメタン(化合物NO. 1)

イソプロピルアルコール23.4 ml中に尿素1.3 g、ジメチルアニリン21.3 g、p-N,N-ジブチルアミノベンズアルデヒド18.7 gを加えた後、95%硫酸9 gを徐々に滴下する。90℃で30時間反応した後、水300 ml中に加え20%水酸化ナトリウム30.0 gでPH8～9に中和した。トルエン80 mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール300 mlより再結晶しビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4-N,N-ジブチルアミノフェニルメタン21.5 gを得た。

融点 71～74℃

$\lambda_{\max} = 606.7 \text{ nm}$

(λ_{\max} は使用例で示した感光液をマイラーフィルム上に塗布し真空焼粋で露光発色させたものの吸光度を測定した。)

実施例 2

ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4-N,N-ジヘキシルアミノフェニルメタン(化合物NO.2)

イソプロピルアルコール29.3 ml中に尿素1.6 g、ジメチルアニリン26.7 g、p-N,N-ジヘキシルアミノベンズアルデヒド29.0 gを加えた後、95%硫酸11.2 gを徐々に滴下する。90℃で30時間反応した後、水300 ml中に加え20%水酸化ナトリウム43.6 gでPH8~9に中和した。トルエン80 mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール400 mlより再結晶しビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4-N,N-ジヘキシルアミノフェニルメタン26.9 gを得た。

融点 62~63℃

実施例 4

4-ジメチルアミノフェニル-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン(化合物NO.6)

イソプロピルアルコール17.8 ml中に尿素1.6 g、ジエチルアニリン31.2 g、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド14.9 gを加えた後、濃塩酸46.1 gを徐々に滴下する。90℃で10時間反応した後、水300 ml中に加え20%水酸化ナトリウム88.4 gでPH8~9に中和した。トルエン80 mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール300 mlより再結晶し4-ジメチルアミノフェニル-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン23.1 gを得た。

融点 101.2~104.9℃

$\lambda_{\max} = 607.4 \text{ nm}$

次に本発明の新規ロイコトリアリールメタン化合物の使用例について示す。

使用例 1~4

種々のロイコトリアリールメタン化合物を含み、他の成分は共通の次の様な感光液を調整した。

$\lambda_{\max} = 608.2 \text{ nm}$

実施例 3

ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-(2-メチル-4-N-エチル-N-β-エトキシエチルアミノフェニル)メタン

(化合物NO.4)

イソプロピルアルコール29.3 ml中に尿素1.6 g、ジメチルアニリン26.7 g、2-メチル-4-N-エチル-N-β-エトキシエチルアミノベンズアルデヒド23.5 gを加えた後、95%硫酸11.2 gを徐々に滴下する。90℃で16時間反応した後、水300 ml中に加え20%水酸化ナトリウム43.6 gでPH8~9に中和した。トルエン80 mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール400 mlより再結晶しビス(4-ジメチルアミノフェニル)-(2-メチル-4-N-エチル-N-β-エトキシエチルアミノフェニル)メタン10.2 gを得た。

融点 176.7~178.0℃

$\lambda_{\max} = 606.9 \text{ nm}$

比較例としてロイコ化合物にロイコクリスタルバイオレットを用いた以外は同一組成の感光液を作製した。

ポリスチレン	10.0 g
フェニルトリプロモメチルスルホン	1.25 g
4,4'-ジエチルアミノ	
ベンゾフェノン	0.35 g
トルエン	30.0 ml
MEK	70.0 ml
ロイコトリアリールメタン	2.0 g

上記感光液を23 g/mlの割合でマイラーフィルムに塗布し乾燥する。ネガパターンを通して真空焼粋で5分間露光すると紫色のパターンが得られた。露光部及び未露光部の反射濃度及びその差を表に示す。(マクベス反射濃度計RD-514・レッドフィルターにて測定)

発色色相は比較例のロイコクリスタルバイオレットとほぼ同じで、コントラストの良好なパターンが得られた。

使用例	ロイコ化合物	露光部	未露光部	コントラスト
1	化合物 NO.1	1.45	0.10	1.35
2	化合物 NO.2	1.40	0.09	1.31
3	化合物 NO.4	1.38	0.08	1.30
4	化合物 NO.6	1.40	0.09	1.31

れており、バインダーに対する相容性も良好であった。

保土谷化学工業株式会社

比較 例
ロイコクリスタル

1	バイオレット	1.28	0.13	1.15
---	--------	------	------	------

次にトルエンに対するロイコトリアルメタシの溶解度を示す。

溶解度

化合物NO.	トルエン g / 100 ml (20℃)
1	100<
2	100<
4	7.7
6	50

ロイコクリスタル

バイオレット	5.3
--------	-----

表からわかるように本発明の新規ロイコトリアルメタン化合物はトルエンに対する溶解度が優